

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **53045395 A**

(43) Date of publication of application: **24.04.78**

(51) Int. Cl

**C08G 63/34**

(21) Application number: **51119007**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(22) Date of filing: **05.10.76**

(72) Inventor: **HASHIMOTO SATOSHI  
OKUMURA NORIYA  
KAZAMA SEIJI**

**(54) PREPARATION OF POLYESTER**

polycondensation of a glycol ester of a bifunctional aromatic carboxylic acid in the presence of a specific catalyst.

(57) Abstract:

PURPOSE: To prepare an aromatic polyester having high softening point and excellent whiteness by the

COPYRIGHT: (C)1978,JPO&Japio

## 公開特許公報

⑮特許出願公開

昭53-45395

⑯Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 G 63/34

識別記号

⑯日本分類  
26(5) D 12 7455-45  
26(5) D 101. 21 7455-45  
13(9) G 42 7229-4A

⑯公開 昭和53年(1978)4月24日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 11 頁)

## ⑯ポリエステルの製造方法

⑯特 願 昭51-119007  
⑯出 願 昭51(1976)10月5日  
⑯發 明 者 橋本怜  
同 奥村宣也愛媛県伊豫郡砥部町宮内字西代  
甲550-40  
⑯發 明 者 風間清司  
松山市三町424-21  
⑯出 願 人 帝人株式会社  
大阪市東区南本町1丁目11番地  
⑯代 理 人 弁理士 前田純博

## 明細書

## 1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一極の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその誘導体を複数合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重複合反応触媒として下記一般式(I)

Ti(OR)<sub>4</sub> ..... (I)

〔式中、Rはアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物と下記一般式(I)

[] ..... (II)

で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

(2) 重複合反応触媒が下記一般式(I)

Ti(OR)<sub>4</sub> ..... (I)

〔式中、Rはアルキル基を示す。〕

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物1モルに対し1/2~2<sup>1</sup>/2モルの組合の下記一般式(II)[] ..... (II)

で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの製造方法。

(3) 重複合反応触媒の一方の反応成分为であるチタン化合物が下記一般式(I')

Ti(OR')<sub>4</sub> ..... (I')

〔式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基〕を示す。

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエステルの製造方法。

(4) 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステルがテレフタル酸のエチレングリコールエステルである特許請求の範囲第1項~第3

塗いずれか 1 項記載の  エステルの製造方法。

### 3. 第四の詳細な説明

本発明はポリエステルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエステルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエステルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、綿維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエステルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる構成成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエステルは重要なものである。

かかるポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下加熱して重合反応せしめることによつて製造さ

た後者の方では、一チタン酸が変質し易いなど、その保存、取扱いが容易でなく、いずれも工業的に採用するには適当な方法でない。しかもこれらの方では軟化点の低いポリエステルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に綿維、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染色等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して軟化点で且つ色調の良好なポリエステルを重合させしめる方法について既述研究した結果、重合触媒としてチタンテトラブトキシドとトリメチリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを用いた。本発明は、この知見に基いて更に論理研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一塩の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重合反応触媒として下記一般式(I)

れている。この反応は触媒を使用することによつてはじめて内面に進行し、且つ触媒の有る製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、變れた重合触媒を行しているものとしてテトラブチルチタネートの川崎チタン化合物が用いられている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエステルは黄色を帯び易く、特に重合生成速度が得られる程度の重合触媒を使用した場合は、得られるポリエステルは濃色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報には、一チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、ま

Ti(OR)<sub>4</sub> ..... (I)

[式中、Rはアルキル基を示す。]

で表わされるチタン化合物と下記一般式(II)

 ..... (II)

で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物とを組み反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

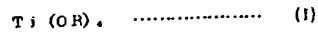
ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数:~4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリン

ジカルボン酸、ジフェニルカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタシンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、モノヒドロキシエトキシカルボン酸等であつてもよい。また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び又は例えば、セバシン酸、アシピン酸、マレイン酸等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形既往導体で置き換えてよい。

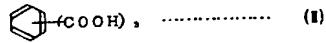
グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形既往導体としては特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる液成分とグリコール成分とからグリコ

媒は、下記一般式(I)



〔式中、Bはアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。〕で表わされるチタン化合物（好ましくはチタンテトラブロボキシド又はチタンテトラブトキシド）と下記一般式(II)



で表わされる芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物であり、この反応は、溶媒に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応比は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては芳香族トリカルボン酸又はその無水物の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリ

カルボン酸及び又はその無水物を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの生成原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び又はその既往導体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の既往アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般的に採用される。これらの反応には任意の触媒を用いることができるが、心には任意の触媒を用いることができるが、本発明の目的を勘案し、色々に試みるならばさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において直接反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸又はその無水物とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることは好ましいことである。

本発明の方法において使用する直接反応触

媒は、下記一般式(I)

カルボン酸又はその無水物とのモル比は広い範囲をとることができると、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重合反応が充分に進行し難くなる傾向があるため、チタン化合物1モルに対し芳香族トリカルボン酸又はその無水物を1/2～2<sup>1/2</sup>モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸又はその無水物との反応生成物（以下芳香族トリカルボン酸チタンと言う）は、そのまま使用しても、またアセトン等によつてそのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶して用いてもよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対しチタン原子換算で0.001～0.05モル%、好ましく

は0.005～0.02モルである。また、その添加時間は、重合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重合反応開始前から開始直後までの間に添加するのか好みしい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記成然相するのが好みしい。なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における重合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及びノアはその低重合体を直重合反応せしめてポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前述量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及びノアはその低重合体を減圧下、その融点以上300℃以下での温度に加熱して発生するグリコールを留

実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能性以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必要に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、発泡剤、発光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、消電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重合部であり、〔+〕はオルソクロロフェノールを溶媒とし35℃で測定して得た粘度から求めた機械粘度である。色調はポリマーを乾燥気流中200℃で20分間熱処理して結晶化せしめた後その表面色をカラーマシンCM-20型（カラーマシン社製）で測定して得たL値とR値で示した。L値は明度を示しR値が大きい程明度が高いことを示し、R値はその値が(+)(+)側に大きい程色の度合が大きく、(-)(-)側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネトレーション法により測定。

去することによつて、重合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも待機の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前述量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物（テレフタル酸の低重合アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常10kg/cm<sup>2</sup>程度以下）又は若干の減圧下（通常5%の減圧程度）150～250℃に加熱し、発生するアルコールを留去することによってエステル交換反応せしめた後、次いで重合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に单官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、トリヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが

#### 実施例1

##### (1)触媒の調製

エタノール2.5部にトリメリット酸0.80部（4モル）を溶解した後、チタンテトラブトキシド0.64部（2モル）を滴下し、空気中常圧の下80℃に保持して60分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン1.5部を加え、析出物を65℃油槽を用いて脱過し、100℃で2時間乾燥せしめた。得られた反応生成物の1FLチャートが第1図であり、そのチタン含有量は1.1.5重屈ペーセントであった。

(2)ジメチルテレフタレート970部、エチレングリコール640部及び上記(1)で得た析出物0.20部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応槽に仕込み、140℃から230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後3時間で内温は230℃に達し、320部のメ

タノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.18 部及び脱消剤として二酸化チタン 4.85 部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリ留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230℃から285℃に徐々に昇温すると共に常圧から 1mmHg の減圧密閉圧力を下げながら重縮合反応せしめた。全重縮合反応時間 3 時間 30 分で (\*) 0.650 のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は 261.8℃、色調は L 値 8.2.0、b 値 3.1 であつた。

比較のため上記(1)で得た所出物の代りにチクンテトラブトキシド0.17g部を使用する以外は上記(1)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの[η]は0.600、色調はJ値7.8.0と僅10.5、軟化点は258.3℃であつた。

### 実施例 2

実施例 1 にて用いたエステル交換反応装置

○ 2 の部を用いて実施例 1 と同様に反応せしめた。結果は第 1 表に示す通りであつた。

第 1 卷

実験番号	触媒		生成ポリマー特性			
	トリメリツト ト物 (モル)	ナクンテト ラブトキシ ド(モル)	[%]	軟化点 (℃)	色 度 L	b
3-1	3	1	0.451	262.0	81.5	3.1
3-2	2	1	0.652	261.8	82.0	3.2
3-3	1	1	0.648	261.8	81.0	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3	4.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0	5.3

#### · 走 拖 例 4

実施例2において、実施例1一例で得た研出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート0.02部を添加する以外は実施例2と同様に成績せしめた。得られたポリマーの(%)は0.642、軟化点は262.9℃、色調は上級

にジメチルテレフタート 970 部、エチレンゲリコール 640 部及び酢酸マンガン 0.306 部を仕込み、140℃から 230℃に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 2 時間 40 分で内温は 230℃に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフニート  
 0.238部及び発泡剤として二酸化チタン4.85  
 部を添加し、更に実施例1-(4)で得た前出物  
 0.20部を加え、実施例1-1回と同様に重合  
 反応せしめた。得られたポリマーの $[\eta]$ は0.642、  
 軟化点は262.3℃、色調はL值43.1、b値  
 3.2であつた。

### 实施例 3

実施例 1-(4)においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第1表に示すように種々変える以外は実施例 1-(4)と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物

82.8、比值4.5であった。

夫 試 例 5

実施例2において酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム0.76部を使用し、4-トリメチルホスフェートの代りに正リン酸0.426部を使用する以外は実施例2と同様に反応させしめた。得られたポリマーの(\*)は0.645、軟化点は261.9℃、色調はL值80.1、b值2.7であつた。

### 起施例 6~8

実施例 1-4)においてトリメリット酸の代りにトリメシン酸(2モル)、ヘミメリット酸(2モル)、無水トリメリット酸(2モル)を使用する以外は実施例 1-4)と同様に反応させて夫々の析出物を得、夫々の析出物0.20gを用いて実施例2と同様に反応せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

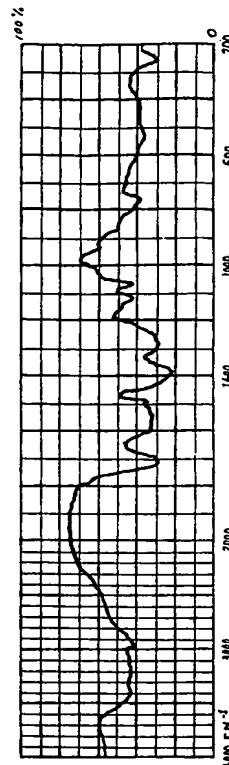
## 第 表

種	生成ポリマー性	熱	色	調
芳香族トリカルボン酸	チタン化合物	(%)	(c)	L b
実施例6 トリメシソイド	チタンテトラブトキシド	0.647	261.7	80.0
" 7 ヘミメリット酸	"	0.638	262.0	79.8
" 8 無水トリメリット酸	"	0.654	261.9	78.1
				3.6

## 4. 図面の簡単な説明

図はチタンテトラブトキシドエモルとトリメリット酸エモルとを反応せしめて得られる反応生成物（本発明の重結合反応触媒）のIRチャートである。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田耕



## 手 続 補 正 書

## 訂 正 明 紹 書

昭和52年11月15日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

特許番号 51-119007

## 2. 本明の名前

ポリエステルの製造方法

## 3. 補正する者

事件をいたるに特許出願人

大阪市東区南本町1丁目1番地  
300) 帝人株式会社  
代表者 大屋吉三

## 4. 代理人の名前

東京都千代田区内神田2丁目1番1号  
内野新一  
帝人株式会社  
7726) 03-554-3481 宮田英一  
通路光 (506-4481) 宮田英一

## 5. 補正の対象

明細書全文

52.11.15  
52.11.15

## 6. 補正の内容

(1) 本願明細書を別紙訂正明細書の通り訂正する。

## 1. 発明の名称

ポリエステルの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重結合反応せしめてポリエステルを製造するに際し、重結合反応触媒として下記一般式(I)

Ti(OR)<sub>4</sub> ..... (I)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法。

## 2. 重結合反応触媒が下記一般式(I)

Ti(OR)<sub>4</sub> ..... (I)

(式中、Rはアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物と該チタン化合物1モルに対し1/2~2½モルの割合のトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物である特許請求の範囲第1項記載のポリエスチルの製造方法。

3. 重結合反応触媒の一方の反応成分であるチタン化合物が下記一般式(I')



式中、R'は炭素数3又は4のアルキル基を示す。

で表わされるチタン化合物である特許請求の範囲第1項又は第2項記載のポリエスチルの製造方法。

4. 二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスチルがテレフタル酸のエチレングリコールエスチルである特許請求の範囲第1項~第3項いずれか1項記載のポリエスチルの製造方法。

値のある製品が得られるものであり、これに使用する触媒の種類によつて反応速度、得られる製品の品質が大きく左右される。

従来より、優れた重結合触媒能を有しているものとしてテトラブチルチタネートの如きチタン化合物が知られている。しかしながら、かかるチタン化合物を使用した場合、得られるポリエスチルは黄色を帯び易く、特に工業的生産速度が得られる程度の量使用した場合は、得られるポリエスチルは濃色な黄色を呈し、且つ軟化点も低下する。

かかるチタン化合物を使用した場合の着色を防止する方法がいくつか提案されている。即ち、特公昭48-2229号公報には水素化チタンを使用する方法が示されており、特公昭47-26597号公報にはα-チタン酸を使用する方法が示されている。しかしながら、前者の方法では水素化チタンの粉末化が容易でなく、また後者の方法ではα-チタン酸が変質し易いなど、その操作、成形が容易でなく、いずれも工業的に採

### 3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエスチルの製造方法、特に高軟化点で且つ色調の良好な芳香族ポリエスチルを製造する方法に関するものである。

二官能性芳香族カルボン酸とグリコールとを主たる構成成分とする芳香族ポリエスチルは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成型物に広く利用されている。芳香族ポリエスチルのなかでも、特にテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール又はシクロヘキサン-1,4-ジメチロールを主たるグリコール成分とするポリエスチルは重要なものである。

かかるポリエスチル、特にポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸のエチレングリコールエスチル及び/又はその低重合体を加熱して重結合反応せしめることによつて製造されている。この重結合反応は触媒を使用することによつてはじめて円滑に進行し、且つ商品価

用するには適当な方法でない。しかもこれらの方法では軟化点の低いポリエスチルしか得られない。そして、この欠点は成型物、特に繊維、フィルム等の加工時のスカムの発生及び得られる製品の染色等の原因になる。

本発明者はチタン化合物を使用して高軟化点で且つ色調の良好なポリエスチルを重結合せしめる方法について観察研究した結果、重結合反応触媒としてチタンテトラブチキシドとトリメリット酸とを反応せしめて得られる反応生成物を使用することによつて上記目的を達成し得ることを知つた。本発明は、この知見に基いて更に観察研究を重ねた結果完成したものである。

即ち、本発明は少なくとも一種の二官能性芳香族カルボン酸のグリコールエスチル及び/又はその低重合体を重結合反応せしめてポリエスチルを製造するに附し、重結合反応触媒として下記一般式(I)



(式中、R'はアルキル基を示す。)

で表わされるチタン化合物とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸とを予め反応せしめて得られる反応生成物を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

本発明で使用する二官能性カルボン酸のグリコールエステルは如何なる方法によつて製造されたものであつてもよい。通常二官能性カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコール又はそのエステル形成性誘導体とを加熱反応せしめることによつて製造される。

ここで使用する二官能性カルボン酸とはテレフタル酸を主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては炭素数1～4のアルキルエステル、フェニルエステル等が好ましく使用される。また、テレフタル酸以外の二官能性芳香族カルボン酸、例えばイソフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボ

ン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、ヨードヒドロキシエトキシ安息香酸等であつてもよく、また主成分とする二官能性芳香族カルボン酸の一部を他の二官能性芳香族カルボン酸及び/又は例えば、セバシン酸、アジピン酸、酢酸等の二官能性脂肪族カルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の二官能性脂環族カルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体で働き換えてよい。

グリコールとはエチレングリコールを主たる対象とし、そのエステル形成性誘導体としては、特にエチレンオキサイドが好ましく使用される。その他テトラメチレングリコール、トリメチレングリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂肪族、脂環族グリコールであつてもよい。

かかる酸成分とグリコール成分とからグリコールエステル及び/又はその低重合体を製造する方法は、例えばポリエチレンテレフタレートの構成原料であるテレフタル酸のエチレングリ

コールエステル及び/又はその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応せしめるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応せしめるか、又はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応せしめる方法が一般に採用される。これらの反応には任意の触媒を使用することができるが、本発明の目的を勘案し、色調に影響を及ぼさないものを選択して使用するのが好ましい。特にエステル交換法を採用する場合は、本発明において重結合反応触媒として使用する芳香族トリカルボン酸とチタン化合物との反応生成物をエステル交換触媒としても使用することができ、こうすることとは好ましいことでもある。

本発明の方法において使用する重結合反応触媒は、下記一般式(I)



〔式中、Rはアルキル基であり、特にプロピル基又はブチル基が好ましい。〕

で表わされるチタン化合物(好ましくはチタンテトラブロボキシド又はチタンテトラブトキシド)とトリメリット酸、ヘミメリット酸及びこれらの無水物よりなる群から選ばれる芳香族トリカルボン酸との反応生成物であり、この反応は、溶媒に芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し、これにチタン化合物を滴下し、0℃～200℃の温度で30分程度以上反応させればよい。この際の反応圧力は特に制限なく、常圧で充分である。なお、溶媒としては本発明の芳香族トリカルボン酸の一部又は全部を溶解し得るものであれば使用できるが、特にエタノール、エチレングリコール、ベンゼン等が好ましい。

この反応におけるチタン化合物と芳香族トリカルボン酸とのモル比は広い範囲をとることができが、チタン化合物があまりに多いと得られるポリエステルの色調や軟化点が悪化する傾向があり、逆にチタン化合物があまりに少なくなると重結合反応が充分に進行し難くなる傾向

があるため、チタン化合物 1 モルに対し芳香族トリカルボン酸を  $1/2$  ~  $2\frac{1}{2}$  モルの割合で使用するのが好ましい。

このようにして得たチタン化合物と芳香族トリカルボン酸との反応生成物（以下芳香族トリカルボン酸チタンと書く）は、そのまま使用しても、またアセトン等によつて再結晶化して用いてよい。その使用量は、特に制限する必要はないが、あまりに少ないと充分な重結合反応速度が得られず、逆にあまり多くすると得られるポリエステルが黄色になる傾向があるので、通常ポリエステルの原料として使用する二官能性カルボン酸成分に対し、チタン原子換算で 0.001 ~ 0.05 モルを、好ましくは 0.005 ~ 0.02 モルである。また、その添加時期は、重結合反応が完結する以前であれば何時でもよいが、重結合反応開始前から開始直後までの間に添加するのが好ましい。特にエステル交換触媒としても使用するときは、エステル交換反応開始前から開始直後までの間に上記量添加するのが好

い。の低級アルキルエステルとエチレングリコール又はこれらとこれらの反応生成物との混合物）を常圧、若干の加圧下（通常 10 kg/cm<sup>2</sup> 程度以下）又は若干の減圧下（通常 50 mm Hg 程度迄）150 ~ 250 ℃ に加熱し、発生するアルコールを留去することによつてエステル交換反応せしめた後、次いで重結合反応を完結せしめればよい。

なお、本発明を実施するに当つて、得られるポリエステルの末端に单官能化合物、例えばベンジル安息香酸、フェノールスルホン酸塩、ターヒドロキシプロパンスルホン酸塩等を結合せしめてもよく、また、得られるポリエステルが実質的に熱可塑性を失わない程度の量の三官能性以上の多官能性化合物を共重合せしめてもよい。

更に、必然に応じて任意の添加剤、例えば着色剤、脱消剤、螢光増白剤、安定剤、紫外線吸収剤、エーテル結合防止剤、易染化剤、難燃化剤、帶電防止剤等を使用してもよい。

以下に実施例をあげて本発明を更に詳述する。実施例中の部は重量部であり、〔カ〕はオルソク

ましい、なお、本発明の目的を逸脱しない範囲で他の重結合反応触媒例えばアンチモン化合物、ゲルマニラム化合物等を併用することもできる。

本発明における重結合反応は、特別な条件を採用する必要はなく、二官能性カルボン酸のグリコールエステル及び/又はその低重合体を重結合反応せしめて、ポリエステルにする際に採用される条件が任意に採用される。ポリエチレンテレフタレートの場合には、一般に前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加したテレフタル酸のエチレングリコールエステル及び/又はその低重合体を減圧下、その融点以上 300 ℃ 以下の温度に加熱して発生するグリコールを留去することによつて重結合反応せしめる方法が採用される。また、芳香族トリカルボン酸チタンをエステル交換触媒としても使用する場合、そのエステル交換反応にも特別の条件を採用する必要はなく、例えばポリエチレンテレフタレートの場合には、前記量の芳香族トリカルボン酸チタンを添加した反応混合物（テレフタル酸

ロロフェノールを溶媒とし、35 ℃ で測定して得た粘度から求めた極限粘度である。色調はポリマーを窒素気流中 200 ℃ で 20 分間熱処理して結晶化せしめた後、その表面色をカラーマシン CM-20 型（カラーマシン社製）で測定して得た L 値と b 値で示した。L 値は明度を示し数値が大きい程明度が高いことを示し、b 値はその値が (+) 側に大きい程黄の度合が大きく、(-) 側に大きい程青の度合が大きいことを示す。軟化点はペネットレーション法により測定した。

#### 実施例 1

##### H1 触媒の調製

エタノール 25 部にトリメリット酸 0.80 部を溶解した後、チタンテトラブトキシド 0.64 部（トリメリット酸に対し  $1/2$  モル）を滴下し、空気中常圧の  $180^{\circ}\text{C}$  に保持して 60 分間反応熟成せしめた。反応熟成後常温に冷却し、アセトン 15 部を加え、析出物を  $50^{\circ}\text{C}$  沈淀させて沪過し、 $100^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥せしめた。

得られた反応生成物の GPC チャートが第 1 図であり、そのチタン含有量は 11.5 質量パーセントであつた。

#### (a) ポリエステルの製造

ジメチルテレフタレート 970 部、エチレングリコール 640 部及び上記(a)で得た析出物 0.20 部を攪拌機、精留塔及びメタノール留出コンデンサーを設けた反応器に仕込み、140 °C から 230 °C に加熱し、反応の結果生成するメタノールを系外に留出せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 3 時間で内温は 230 °C に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.18 部及び発泡剤として二酸化チタン 4.85 部を添加し、しかる後反応混合物を攪拌機及びエチレングリコール留出コンデンサーを設けた反応器に移し、230 °C から 285 °C に徐々に昇温すると共に常圧から 1 × 10<sup>-2</sup> Hg の高真空中に圧力を下げながら重結合反応せしめた。

を添加し、更に実施例 1-(a)で得た析出物 0.20 部を加え、実施例 1-(a)と同様に重結合反応せしめた。得られたポリマーの  $\eta$  は 0.642、軟化点は 2623 °C、色調は L 値 8.31、b 値 3.2 であつた。

#### 実施例 3

実施例 1-(a)においてチタンテトラブトキシドとトリメリット酸のモル割合を第 1 表に示すように種々変える以外は、実施例 1-(a)と同様に反応せしめ、夫々の析出物を得、夫々の析出物 0.20 部を用いて実施例 1-(a)と同様に反応せしめた。結果は第 1 表に示す通りであつた。

第 1 表

実験番号	触媒		生成ポリマー特性			
	トリメリット酸(モル)	チタンテトラブトキシド(モル)	$\eta$	軟化点(°C)	色調	
					L	b
3-1	3	1	0.451	2620	815	31
3-2	2	1	0.652	2618	820	32
3-3	1	1	0.648	2618	810	3.0
3-4	0.5	1	0.605	259.8	81.3	4.3
3-5	0.2	1	0.600	259.5	80.0	5.3

全重結合反応時間 3 時間 30 分で  $\eta$  0.650 のポリマーを得た。このポリマーの軟化点は 2618 °C、色調は L 値 8.20、b 値 3.1 であつた。

比較のため上記(a)で得た析出物の代りにチタンテトラブトキシド 0.17 部を使用する以外は上記(a)と同様に反応せしめた。得られたポリマーの  $\eta$  は 0.600、色調は L 値 7.80、b 値 1.05、軟化点は 258.3 °C であつた。

#### 実施例 2

実施例 1-(a)で用いたエステル交換反応装置にジメチルテレフタレート 970 部、エチレングリコール 640 部及びエステル交換触媒として酢酸マンガン 0.306 部を仕込み、140 °C から 230 °C に加熱し、反応の結果生成するメタノールを留去せしめながらエステル交換反応せしめた。反応開始後 2 時間 40 分で内温は 230 °C に達し、320 部のメタノールが留出した。

ここで安定剤としてトリメチルホスフエート 0.238 部及び発泡剤として二酸化チタン 4.85 部

#### 実施例 4

実施例 2において、実施例 1-(a)で得た析出物を添加する際に同時に更にナトリウムメチラート 0.02 部を添加する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの  $\eta$  は 0.642、軟化点は 2629 °C、色調は L 値 8.28、b 値 4.5 であつた。

#### 実施例 5

実施例 2においてエステル交換触媒として使用した酢酸マンガンの代りに酢酸マグネシウム 0.76 部を使用し、且つ安定剤として使用したトリメチルホスフエートの代りに正リン酸 0.426 部を使用する以外は実施例 2 と同様に反応せしめた。得られたポリマーの  $\eta$  は 0.645、軟化点は 2619 °C、色調は L 値 8.01、b 値 2.7 であつた。

## 実施例 6, 7

実施例 1-4)においてトリメリット酸の代り  
にヘミメリット酸(2モル)、無水トリメリット  
酸(2モル)を使用する以外は実施例 1-4)  
と同様に反応せしめて夫々の析出物を得、夫々  
の析出物0.20部を用いて実施例 2と同様に反応  
せしめた。結果は第2表に示す通りであつた。

第 2 表

	触 媒		生成ポリマー特性			
	芳香族トリカルボン酸	チタン化合物	(%)	軟化点 ℃	色 調	
実施例 6 # 7	ヘミメリット酸 無水トリメリット酸	チタンテトラブトキシド "	0.638 0.654	2620 261.9	79.8 78.1	3.8 3.6

## 4. 図面の簡単な説明

図はチタンテトラブトキシド2モルとトリメリット酸4モルとを反応せしめて得られる反応生成物(本発明の重結合反応触媒)の1ルチャートである。

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 井理士 前出 純博

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**